

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成11年(1999)9月17日

【公開番号】特開平4-282639

【公開日】平成4年(1992)10月7日

【年通号数】公開特許公報4-2827

【出願番号】特願平3-227956

【国際特許分類第6版】

G03F 7/06

H05K 3/00

3/06

3/08

3/46

【F I】

G03F 7/06

H05K 3/00

N

K

3/06

A

3/08

C

D

3/46

N

【手続補正書】

【提出日】平成10年9月4日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 基板の表面部分に拡散転写核を付与し、(b) ハロゲン化銀を含有する感光性材料を、この拡散転写核を表面にもつ基板の上か、または第2の基板の上のいずれかに層として付与し、(c) 所望のエッチングパターンに相当するパターン状に、この感光性材料を活性放射線に対して露光し、(d) 工程(c)で露光をした材料に現像液を適用し、(e) 銀拡散転写法によりこの基板上に皮膜としての銀パターンを形成させ、ここでこのパターンはエッチングされるべき区域内には現像された銀を有しないものであり、(f) ハロゲン化銀材料を元来含んでいた層を除去するとともに、基板表面上に工程(e)で形成された銀のパターンを残留させ、そして(g) 銀により被覆されていない区域の基板を除去するためエッチング処理をし、これによりエッチングパターンを形成させる、各工程からなる基板中に1つまたは多数のエッチングされた図形のパターンを作成するための方法。

【請求項2】 工程(f)からの銀パターンは、工程(g)の前に第2の金属によってメッキされるものである、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 工程(g)のエッチング処理は反応性イオンエッチング、レーザー融蝕および化学的エッチングよりなる群から選ばれるものである、請求項1に記載の方法。

【請求項4】 ハロゲン化銀を含有する感光性材料が拡散転写核を表面にもつ基板上に層として付与され、さらにこの場合に拡散転写核とハロゲン化銀を含む感光性材料との間に剥離層が工程(a)の後で基板に対して付与されるものである、請求項1に記載の方法。

【請求項5】 (i) 工程(g)からのエッチングされた基板に対し電導性金属皮膜を付与し、そして(j) 回路パターンを形成するために金属皮膜の特定部分をとり除く、の工程をさらに含むものである、請求項1に記載の方法。

【請求項6】 さらに、工程(g)からのエッチングされた基板から金属パターンを完全に除去する工程(h)を含むものである、請求項1に記載の方法。

【請求項7】 工程(a)に先立って基板の表面部分に親水性を与えるため絶縁性基板に対して親水化処理を施し、さらにこの場合工程(a)の拡散転写核はバインダーの存在しない場合に付与されるものである、請求項1

に記載の方法。

【請求項8】 工程（f）からの銀パターンは、工程（g）の前に第2の金属によってメッキされるものである、請求項7に記載の方法。

【請求項9】 ハロゲン化銀を含有する感光性材料が拡散転写核を表面にもつ絶縁性基板上に層として付与され、さらにこの場合に拡散転写核とハロゲン化銀を含む感光性材料との間に、剥離層が工程（a）の後で絶縁性基板に対して付与されるものである、請求項7に記載の方法。

【請求項10】 さらに0～5のpH値をもつ酸性溶液による現像された銀パターンの処理を含み、この際の酸処理は工程（f）と同時にまたはその直後に行われるものである、請求項7に記載の方法。

【請求項11】 （a） 基板の表面部分に拡散転写核を付与し、（b） ハロゲン化銀を含有する感光性材料を、この拡散転写核を表面にもつ基板上かまたは第2の基板上に層として付与し、（c） 所望のエッチングパターンに相当するパターン状に、この感光性材料を活性放射線に対して露光し、（d） 工程（c）で露光した材料に現像液を適用し、（e） 銀拡散転写法によりこの基板上に皮膜としての銀パターンを形成させ、ここでこのパターンのエッチングされるべき区域内には現像された銀を有しないものであり、（f） ハロゲン化銀材料を元来含んでいた層を除去するとともに、基板表面上に工程（e）で形成された銀パターンを残留させ、そし

て（g） 銀により被覆されていない区域の基板を除去するためエッチング処理をし、これによりエッチングパターンを形成させる、各工程により形成される1つまたは多数のエッチングされた図形をもつ基板からなる物品。

【請求項12】 （a） 基板の表面部分に拡散転写核を付与し、（b） ハロゲン化銀を含有する感光性材料を、この拡散転写核を表面にもつ基板上かまたは第2の基板上のいずれかに層として付与し、（c） 所望のエッチングパターンに相当するパターン状に、この感光性材料を活性放射線に対して露光し、（d） 工程（c）で露光した材料に現像液を適用し、（e） 銀拡散転写法によりこの基板上に皮膜としての銀パターンを形成させ、ここでこのパターンのエッチングされるべき区域内には現像された銀を有しないものであり、（f） ハロゲン化銀材料を元来含んでいた層を除去するとともに、基板表面上に工程（e）で形成された銀のパターンを残留させ、（g） 銀により被覆されていない区域の基板を除去するためエッチング処理をし、これによりエッチングパターンを形成させ（h） エッチングされた基板に電導性の金属皮膜を付与し、そして（i） 回路パターンを形成するために全金属皮膜の特定部分を取り除く、の各工程により形成された1つまたは多数のエッチングされた図形をもつ絶縁性基板とこの上にある電導性の金属回路パターンとからなる印刷回路エレメント。

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-282639

(43) 公開日 平成4年(1992)10月7日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/06		7124-2H		
H 0 5 K 3/00	N	6921-4E		
	K	6921-4E		
3/06	A	6921-4E		
3/08	C	6921-4E		

審査請求 未請求 請求項の数37(全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-227956	(71) 出願人	390023674 イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウエア州、ウィルミ ントン、マーケット・ストリート 1007
(22) 出願日	平成3年(1991)9月9日	(72) 発明者	アラン・ケアンクロス アメリカ合衆国デラウエア州19707、ホツ ケシン、アール・デュー・ナンバー3、シ ナモンドライブ24
(31) 優先権主張番号	5 8 0 2 2 9	(74) 代理人	弁理士 高木 千嘉 (外2名)
(32) 優先日	1990年9月10日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板の画定されたエッチング方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 銀拡散転写イメージングにより形成した銀マスクを使用する画定された孔のエッチング方法を提供する。

【構成】 ハロゲン化銀を含有する感光性材料を、拡散転写機を表面に持つ基板上か又は第2の基板上に付与し、エッチングされる図形のパターン状にこの感光材を露光現像し、銀拡散転写法により基板上に銀パターン皮膜を形成させ、ハロゲン化銀材料層を除去するとともに銀パターンを残留させ、銀により被覆されていない区域の基板をエッチング処理により除去してエッチングパターンを形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 基板の表面部分に拡散転写核を付与し、(b) ハロゲン化銀を含有する感光性材料を、この拡散転写核を表面にもつ基板の上か、または第2の基板の上のいずれかに層として付与し、(c) 所望のエッチングパターンに相当するパターン状に、この感光性材料を活性放射線に対して露光し、(d) 工程(c)で露光をした材料に現像液を適用し、(e) 銀拡散転写法によりこの基板上に皮膜としての銀パターンを形成させ、ここでこのパターンのエッチングされるべき区域内には現像された銀を有しないものであり、(f) ハロゲン化銀材料を元来含んでいた層を除去するとともに、基板表面上に工程(e)で形成された銀のパターンを残留させ、そして(g) 銀により被覆されていない区域の基板を除去するためエッチング処理をし、これによりエッチングパターンを形成させる、各工程からなる基板中に1つまたは多数のエッチングされた図形のパターンを作成するための方法。

【請求項2】 エッチングされた図形には、少なくとも1つの孔が含まれるものである、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 工程(f)からの銀パターンは、工程(g)の前に第2の金属によってメッキされるものである、請求項1に記載の方法。

【請求項4】 第2の金属が銅、ニッケル、金、銀、パラジウム、鉛、亜鉛、クロム、スズ、鉄およびコバルトよりなる群から選ばれるものである、請求項3に記載の方法。

【請求項5】 工程(g)のエッチング処理は反応性イオンエッチング、レーザー融蝕および化学的エッチングよりなる群から選ばれるものである、請求項1に記載の方法。

【請求項6】 エッチング処理が反応性イオンエッチングであり、また基板上の金属の全厚みが少なくとも2 μ mである、請求項5に記載の方法。

【請求項7】 エッチング処理がレーザーエッチングであり、また基板上の金属の全厚みが少なくとも7 μ mである、請求項5に記載の方法。

【請求項8】 基板が電気的に絶縁性のものである、請求項1に記載の方法。

【請求項9】 絶縁性基板がポリイミド、ポリエステルおよびガラス繊維で強化されたエポキシ樹脂よりなる群から選ばれるものである、請求項8に記載の方法。

【請求項10】 基板が架橋化しうるアクリル系ポリマー接着剤を塗布したポリイミドフィルムである、請求項9に記載の方法。

【請求項11】 基板が2つまたはこれ以上の層の複合体である、請求項1に記載の方法。

【請求項12】 ハロゲン化銀を含有する感光性材料が拡散転写核を表面にもつ基板上に層として付与され、さ

らにこの場合に拡散転写核とハロゲン化銀を含む感光性材料との間に剥離層が工程(a)の後で基板に対して付与されるものである、請求項1に記載の方法。

【請求項13】 剥離層がゼラチン、フタル化ゼラチン、セルロース誘導体およびポリビニルアルコールよりなる群から選ばれた材料で構成されるものである、請求項12に記載の方法。

【請求項14】 (i) 工程(g)からのエッチングされた基板に対し電導性金属皮膜を付与し、そして(j) 回路パターンを形成するために金属皮膜の特定部分をとり除く、の工程をさらに含むものである、請求項1に記載の方法。

【請求項15】 さらに、工程(g)からのエッチングされた基板から金属パターンを完全に除去する工程(h)を含むものである、請求項1に記載の方法。

【請求項16】 (i) 工程(h)からの銀を除去したエッチングされた基板に対し電導性金属皮膜を付与し、そして(j) 回路パターンを形成するために電導性金属皮膜の特定部分をとり除く、の工程をさらに含むものである、請求項15に記載の方法。

【請求項17】 工程(a)に先立って基板の表面部分に親水性を与えるため絶縁性基板に対して親水化処理を施し、さらにこの場合工程(a)の拡散転写核はバインダーの存在しない場合に付与されるものである、請求項1に記載の方法。

【請求項18】 工程(f)からの銀パターンは、工程(g)の前に第2の金属によってメッキされるものである、請求項17に記載の方法。

【請求項19】 第2の金属が銅、ニッケル、金、銀、パラジウム、鉛、亜鉛、クロム、スズ、鉄およびコバルトよりなる群から選ばれるものである、請求項18に記載の方法。

【請求項20】 工程(g)のエッチング処理は反応性イオンエッチング、レーザー融蝕および化学的エッチングよりなる群から選ばれるものである、請求項17に記載の方法。

【請求項21】 絶縁性基板がポリイミド、ポリエステルおよびガラス繊維で強化されたエポキシ樹脂よりなる群から選ばれたものである、請求項17に記載の方法。

【請求項22】 基板が架橋化しうるアクリル系ポリマー接着剤を塗布したポリイミドフィルムである、請求項21に記載の方法。

【請求項23】 基板が2つまたはこれ以上の層の複合体である、請求項17に記載の方法。

【請求項24】 基板が3次元の面を有するものである、請求項17に記載の方法。

【請求項25】 ハロゲン化銀を含有する感光性材料が拡散転写核を表面にもつ絶縁性基板上に層として付与され、さらにこの場合に拡散転写核とハロゲン化銀を含む感光性材料との間に、剥離層が工程(a)の後で基板に

対して付与されるものである、請求項17に記載の方法。

【請求項26】 剥離層がゼラチン、フタル化ゼラチン、セルロース誘導体およびポリビニルアルコールよりなる群から選ばれた材料で構成されるものである、請求項25に記載の方法。

【請求項27】 さらに約0~5のpH値をもつ酸性溶液による現像された銀パターンの処理を含み、この際この酸処理は工程(f)と同時にまたはその直後に行われるものである、請求項17に記載の方法。

【請求項28】 (a) 基板の表面部分に拡散転写核を付与し、(b) ハロゲン化銀を含有する感光性材料を、この拡散転写核を表面にもつ基板上かまたは第2の基板上に層として付与し、(c) 所望のエッチングパターンに相当するパターン状に、この感光性材料を活性放射線に対して露光し、(d) 工程(c)で露光した材料に現像液を適用し、(e) 銀拡散転写法によりこの基板上に皮膜としての銀パターンを形成させ、ここでこのパターンのエッチングされるべき区域内には現像された銀を有しないものであり、(f) ハロゲン化銀材料を元来含んでいた層を除去するとともに、基板表面上に工程(e)で形成された銀パターンを残留させ、そして(g) 銀により被覆されていない区域の基板を除去するためエッチング処理をし、これによりエッチングパターンを形成させる、各工程により形成される1つまたは多数のエッチングされた図形をもつ基板からなる物品。

【請求項29】 エッチングされた図形には、少なくとも1つの孔が含まれるものである、請求項28に記載の物品。

【請求項30】 工程(f)からの銀パターンは、工程(g)の前に第2の金属によってメッキされるものである、請求項28に記載の物品。

【請求項31】 工程(g)のエッチング処理は反応性イオンエッチング、レーザー融蝕および化学的エッチングよりなる群から選ばれるものである、請求項28に記載の物品。

【請求項32】 工程(g)に続いてさらに、(h) エッチングされた面から金属パターンを完全に除去する、の工程があるものである、請求項28に記載の物品。

【請求項33】 (a) 基板の表面部分に拡散転写核を付与し、(b) ハロゲン化銀を含有する感光性材料を、この拡散転写核を表面にもつ基板上かまたは第2の基板上のいずれかに層として付与し、(c) 所望のエッチングパターンに相当するパターン状に、この感光性材料を活性放射線に対して露光し、(d) 工程(c)で露光した材料に現像液を適用し、(e) 銀拡散転写法によりこの基板上に皮膜としての銀パターンを形成させ、ここでこのパターンのエッチングされるべき区域内

には現像された銀を有しないものであり、(f) ハロゲン化銀材料を元来含んでいた層を除去するとともに、基板表面上に工程(e)で形成された銀のパターンを残留させ、(g) 銀により被覆されていない区域の基板を除去するためエッチング処理をし、これによりエッチングパターンを形成させ(h) エッチングされた基板に電導性の金属皮膜を付与し、そして(i) 回路パターンを形成するために全金属皮膜の特定部分を取り除く、の各工程により形成された1つまたは多数のエッチングされた図形をもつ基板とこの上にある電導性の金属回路パターンとからなる印刷回路エレメント。

【請求項34】 エッチングされた図形には少なくとも1つの孔を含むものである、請求項33に記載の印刷回路エレメント。

【請求項35】 工程(f)からの銀パターンは、工程(g)の前に第2の金属によってメッキされるものである、請求項33に記載の印刷回路エレメント。

【請求項36】 工程(g)のエッチング処理は反応性イオンエッチング、レーザー融蝕および化学的エッチングよりなる群から選ばれるものである、請求項33に記載の印刷回路エレメント。

【請求項37】 工程(g)に続いてさらに：(h) エッチングされた面から金属パターンを完全に除去する、の工程があるものである、請求項33に記載の印刷回路エレメント。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は基板の画定されたエッチング方法に関し、さらに詳しくは銀拡散転写イメージング法により形成される、銀マスクを使用する画定された孔のエッチング法に関するものである。

【0002】

【従来技術】多層電子回路では各層の間に電気電導性の相互連結孔またはバイアス(vias)を必要とする。高密度の回路に対する要求が増加するにつれ、1ミル(0.025mm)またはこれ以下のより小さなバイアスについての必要性が増大している。バイアスを作るための普通の方法は金属を被覆した誘電体基板にドリルで孔をあけ、孔のまわりのくずを清浄にし、基板をエッチングバックし、孔の壁面に無電解的に金属の薄層を沈着させ、そして所望の厚さにまでこの上に金属(普通は銅)を電気メッキするのである。この方法は使用しうるドリルのサイズに限度があり、従って直径で3または4ミル(0.076~0.10mm)以下の孔を作ることができないという欠点がある。直径の小さなドリルは余り耐久性が良くなく、切れ味がすぐ悪くなり容易に折損する傾向がある。

【0003】第2の方法では、集光したレーザービームを孔を必要とする誘電体基板上の点に当て、所望の深さまで基板を削り去るのである。この孔は必要ならば電気

的の相互連結をするため、電導体によってメッキするかまたは充填することができる。この方法で少しは小さなバイアスを作ることができるが、この技術は直径が約5ミル(0.127mm)またはこれ以上の孔の場合にもっとも良く作動する。その上、孔のまわりに清浄にしなければならないが、残されることがあり、またこの技術は細かな孔の多数の配列には余りにもおそすぎるのである。

【0004】そこで本発明の目的は基板の画定されたエッチング方法を提供することであり、これによりエッチングされる図形を非常に小さくすることができ、多数の図形を同時に作ることができ、そして複数回のエッチング工程は必要としないのである。

【0005】本発明の方法は、エレクトロニクス用の絶縁性基板に使用するのが特に適しているが、この方法はまた他の基板、例えば金属、電導性フィルムなどにも好適に使用されることが認められた。

【0006】さらに、本発明の方法は電子回路における相互連結用の、小さな孔とバイアスを作るのに特に適しているが、またくぼみあるいは溝をエッチングしもしくは一部を分離しまたは画定するための線を切り込むのにも好適である。

【0007】

【発明の要点】本発明は：(a) 基板の表面部分に拡散転写核を付与し、(b) ハロゲン化銀を含有する感光性材料を、この拡散転写核を表面にもつ基板上かまたは第2の基板のいずれかに層として付与し、(c) 所望のエッチングされる図形のパターンに相当するパターン状に、この感光性材料を活性放射線に対して露光し、(d) 工程(c)で露光をした材料に現像液を適用し、(e) 銀拡散転写法によりこの基板上に皮膜としての銀パターンを形成させ、ここでこのパターンのエッチングされるべき区域内には現像された銀を有しないものであり、(f) ハロゲン化銀材料を元来含んでいた層を除去するとともに、基板表面上に工程(e)で形成された銀のパターンを残留させ、そして(g) 銀により被覆されていない区域の基板を除去するためエッチング処理をし、これによりエッチングパターンを形成させる、の各工程からなる基板上に1つまたは多数のエッチングされた図形のパターンをエッチングする方法に関するものである。

【0008】

【発明の具体的説明】本発明は基板中に孔を含むエッチングパターンの形成方法に関するものである。これは銀拡散転写イメージング法を用いて、基板上にパターン状の一体的銀マスクを形成することにより行われる。つづいて、この銀マスクで被覆されていない区域で基板を除去するエッチング工程が行われる。

【0009】銀拡散転写法は画像技術として良く知られたものである。この方法において、露光したハロゲン化

銀乳剤層は、拡散転写核を含む受容層と接触させて現象をする。現像液は未現象のハロゲン化銀を錯塩にする化合物を含み、この錯塩は受容層に拡散しここで拡散転写核が金属銀の形成の触媒をする。本発明の方法では基板が受容層であり、この上に金属銀像がエッチングしたい区域中には銀が存在しないようなパターン状に生成される。

【0010】銀マスクで被覆されなかった区域の基体をエッチングした後、この銀マスクは最終製品と一体のものとして基板上に残すこともできるし、またはとり除くこともできる。銀の移動が問題となる製品の場合は銀マスクを除去するのが好ましい。最終製品と一体のものとして銀が残される場合、処理工程は銀の層が最終製品に必要なとされる物理特性、例えば接着、機械的強度、その他をもつように選定しなければならない。

【0011】電子部品の応用で特に重要なパターンは孔またはバイアスである。孔は電導性の貫通孔とするため電導性の金属でメッキすることもできるし、あるいはバイアスとするため電導性金属で完全に充填することもできる。基板は電気絶縁性材料の単一層とすることもできるし、あるいは絶縁性材料と電導性の回路との交互の層をもつ多層構造体とすることもできる。多層基板の場合、孔は絶縁材料の最上層を貫通するか、あるいは多層構造体の全体を貫通する孔を含めて、いくつかの層を貫通するものとして行うことができる。最終回路に一体の部分として銀のパターンが残っている場合、このパターンは前記の物理的特性に加えて必要な電気的特性を持たねばならない。

【0012】本発明方法の第1工程は、基板の表面部分に銀拡散転写核を付与することである。基板の正しい選定は所望の最終製品に大いに関連している。しかしながら、基板は以後の処理工程を可能とするために十分な機械的、熱的および化学的の安定性を持つものでなければならない。

【0013】電子部品の応用のため、本発明の実施に際して用いることのできる基板は可撓性のものまたは堅いもののいずれでも良く、電気絶縁性のものでかつ耐温性の良いものでなければならない。

【0014】一般に、絶縁性の基板はポリマー性の樹脂からなり、フィルム状またはその他の固体マトリックス状のものである。樹脂は安定な繊維あるいは不活性な充填材、セルロースまたはポリアラミド紙、ガラスまたはポリアラミド繊維などで強化することができる。適当な熱硬化性樹脂の例にはジアリルフタレート、高性能のエポキシ類、フェノール類およびシリコン類などが含まれる。適当な熱可塑性樹脂の例にはフルオロカーボン、ポリイミド、ポリアリーールエーテル、ポリアリーールケトン、ポリアリーールエーテルケトン；ポリエステル、ポリエチレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリスル

ホン、ビスマレイミド、ビスマレイミドトリアジンおよびシアネートエステルなどが含まれる。

【0015】基板はまた同一または異種のいくつかの層の積層板とすることもできる。例えば、ポリアラミド繊維で強化したエポキシ樹脂をフルオロポリマーのフィルムに積層したものを使用することができる。セラミック材料も絶縁性基板として利用することができる。

【0016】基板の厚みは一般に意図されている最終用途に依存する。しかしながら、基板の厚みは達成しうる最小の孔のサイズを限定する。一般に最小の孔のサイズは基板の厚みにほぼ等しいのである。

【0017】拡散転写核は銀錯イオンを金属銀に還元するのを助ける触媒部位として作用する粒子である。銀拡散転写法用の拡散転写核に適当なものは当業者に良く知られている。これらは代表的に(1)銀、金、パラジウム、パラジウム/スズ、銅、鉄、ロジウムおよびアルミニウムのような金属；(2)銀、亜鉛、クロム、ガリウム、鉄、カドミウム、コバルト、ニッケル、マンガン、鉛、アンチモン、ビスマス、ヒ素、銅、ロジウム、パラジウム、白金、ランタンおよびチタンなどを含む金属の硫化物、セレン化物、テルル化物、ポリ硫化物またはポリセレン化物等；(3)硫酸パラジウム、硝酸銀またはクエン酸銀のような処理中に金属核を形成する容易に還元される金属塩類；(4)硫化ナトリウムのように、拡散で進入して来た銀塩と核を作るように反応する無機の塩類；および(5)有機化合物で(a)メルカプタン、キサンテート、チオアセトアミド、ジチオオキザミドおよびトリチオピウレートなどを含む、処理中に硫化物核の形成を生じるような活性イオンを含むもの、あるいは(b)ヒドラジン誘導体またはシラン類のような還元剤などである。

【0018】好ましい触媒核は、銅、銀、パラジウム/スズ、硫化亜鉛、硫化パラジウム、硫化銅、硫化ニッケル、パラジウム塩、および硫酸パラジウムなどである。特に重要なものは硫化亜鉛のような硫化物類で、これは銀拡散転写イメージングに対して優れた核となるが、後の工程で必要とされる無電解ニッケルおよび銅メッキなどの触媒とならないのである。

【0019】ある場合に、拡散転写核粒子は基板の未処理面に十分に強く吸着され、銀拡散転写イメージングの処理工程に生き残って良く画定された銀像を生ずる。この銀マスクはそのまま基板中でエッチングパターンを画定するために用いることもできるし、あるいはさらに金属をメッキしてエッチングパターンを画定するための強化マスクとして用いることもできる。いずれの場合においても、この銀像およびメッキされたマスクは基板に対し接着力はほとんどなく、普通はエッチング後に基板から完全に除去される。

【0020】拡散転写核はバインダー中に皮膜として付与することもできる。このバインダーは後で化学処理と

エッチング工程とを行うため、基板に対して充分な接着力をもたねばならない。バインダーはまた拡散転写現象ができ、従って水性の現像液により湿潤されまたは膨潤されるものでなければならない。代表的なバインダーにはゼラチン、ゼラチン誘導体、セルロース誘導体、デキストリン、可溶性デンプン、ポリビニルアルコール、ポリスチレンスルホン酸およびアクリル酸のコポリマーなどが含まれる。特に好適なものは米国特許第4,931,998号中で述べられているバインダーである。

【0021】バインダー皮膜は通常の塗布技術により付与することができる。適切な画像現像のため必要な核の分量は一般に $0.01 \sim 30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の範囲である。バインダーの選定は、エッチングされた基板に対して要求される最終的特性、および金属マスクが残留するかまたは除去されるのいずれであるかなどに関連している。

【0022】電子的の利用のために、拡散転写核は基板の電子的諸特性を保持させるためバインダーなしで付与するのが好ましい。銀マスクが最終回路の一体的部分として残留するときは、基板の表面は良好な接着性を与えるようにしなければならない。これは絶縁性基板の表面部分を親水性化し、そして1989年1月16日に出願された出願人の米国特許出願第437937号中で述べられたように、バインダーのない状態で核を直接付与することにより行われる。絶縁性基板の表面はより親水性の顕微鏡的な薄い表面層を作るため、化学的または物理的のいずれかで処理される。この処理された表面は塩基性の水性拡散転写現像溶液により湿潤性または膨潤性であり、そのため拡散転写現象がこの親水性化された表面層の深さの中で生じるのである。この処理面はまた拡散転写核と最終的には現像された銀画像とを適切な接着力によって結合しうるのである。

【0023】有用な化学的処理は、一般に極性の、酸素に富んだ、そしてヒドロキシル、カルボニル、カルボキシ、カルボキサミド基、その他のように親水性であり、金属とイオンの結合位置となる基を表面上に生成する。一般に、化学的親水化処理により作用される基板の深さを最小とすることが肝要である。化学的に変性された親水性表面層は厚さが $0.02 \sim 0.20 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。

【0024】有用な表面の物理的変性は、一般にくず(d ebris)をとり去るような処理の場合にも、表面の物理的強度を著しく弱めることなしに表面積を増大させるものである。低解像力の像の場合、絶縁性基板の表面下 $5 \mu\text{m}$ またはそれ以上の処理も容認される。高解像力がかつきれいな背景の場合、より平滑な基板の方が良く、表面の粗さも $1 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0025】親水性化処理にはメタノール性水酸化カリウムまたは水性塩基溶液のような強塩基による処理；金属ナトリウム、リチウムアマルガム、ナフテン酸ナトリウムなどのような強還元剤による処理；クロム酸、重ク

ロム酸または過マンガン酸イオンのような強酸化剤、あるいは過硫酸ナトリウムのような中級の酸化剤による処理；濃硫酸のような強酸；機械的な表面粗面化または研磨、もしくはアルゴンイオンスパッタリングまたはエキシマーレーザー触媒のような高エネルギー処理；および電気放電、コロナ放電、反応性プラズマまたは火炎による処理などが含まれる。選定される適確な親水化処理は用いられる絶縁性基板の性質に依存する。絶縁性基板が異なる材料の積層体の場合、この表面処理は表面にある材料に適合したものであるべきである。処理法の組み合わせも使用することができると思われる。

【0026】絶縁性基板の表面に、表面上で容易に親水性化される接着剤層のような別の材料を塗布することができる。この塗布される材料は絶縁性基板に対して良好な接着性をもち、これに加えて良好な電気的抵抗性、化学的抵抗性、および高温安定性などをもつべきである。接着性組成物の実例は米国特許第3,728,150号、同第3,822,175号および同第3,900,662号中に示されている。これらの架橋化しうるポリマー性のアクリル系接着剤組成物はポリイミド基板に対して特に適しており、水性塩基による短い処理で親水性化でき、そして基板に良い接着性をもつ拡散転写銀画像を生じるように触媒作用を行い処理される。

【0027】拡散転写核はスプレー、スパッタリング、プリンティング、ブラッシング、ディップ塗布、ロール塗布、その他のような通常の塗布法により、この処理済み基板に付与することができる。好ましい方法の1つは拡散転写核の水性液または分散液中にこの処理済み基板を浸すのである。基板表面上の拡散転写核の濃度は銀画像の適切な現像を生ずるため十分に大きくなければならないが、くっつきを生じたりあるいは銀画像がメッキをされるような適用の場合、非画像部にもメッキを生じるほどに濃度が大きくてはならない。濃度は $0.01 \sim 30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ のレベルが好ましく；さらに好ましいのは $0.5 \sim 20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であることが認められた。

【0028】最良の結果は、現像核の直径が普通 $0.001 \sim 0.01 \mu\text{m}$ で、親水化層中に少なくとも $0.02 \mu\text{m}$ 侵透しているときに得られた。ある場合、核は親水性化層中に侵透し、層の厚み全体を通じて分散している。

【0029】絶縁性基板の親水性化と拡散転写核の付与との工程は順次行われるのが好ましいが、この2つの工程を同時に行うこともできる。例えば、絶縁性の基板が強酸処理により親水性化されるとき、この酸溶液は拡散転写核を含むこともできる。拡散転写核は表面が親水性化されるとともに基板面上に沈着するだろう。

【0030】本発明方法の次の工程はハロゲン化銀を含有する感光材料の付与である。この感光性材料は、シングルシート法または拡散転写オッシュュオフシステム(DTWO)では、触媒核を付与した後で基体の上に層

として直接に付与される。一方、2シート法または写真転写システム(PMT)では、第2の支持体に対し層として付与される。

【0031】バインダー中またはバインダーのない形のいずれかで拡散転写核を含む基板の表面は、ハロゲン化銀感光性層と接触する前に剥離層によって保護することができる。この剥離層は可動性の拡散転写核によるハロゲン化銀層の汚染を防止し、またハロゲン化銀層中に画像現像の際に生じるコロイド銀による絶縁性基板表面の汚染を最小にする。剥離層は拡散転写現像液に対して透過可能で、かつ拡散転写現像直後の洗浄工程中にとり除かれるものでなければならない。剥離層は像の解像性が失われないために薄いものでなければならない。 $0.1 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の厚みが好ましい。

【0032】ハロゲン化銀写真塗膜用に適した、水溶性で水膨潤性のポリマーの大部分は剥離層としても適している。これらの実例にはゼラチン、フタル化ゼラチン、カルボキシメチルセルロースとヒドロキシメチルセルロースのようなセルロース誘導体、およびデキストリン、可溶性デンプン、ポリビニルアルコール、あるいはポリスチレンスルホン酸のようなその他の親水性の高分子量コロイド物質などが含まれる。

【0033】ハロゲン化銀含有感光性層は、一般に親水性バインダー中のハロゲン化銀粒子の分散物から構成されている。バインダーは拡散転写法で普通に用いられているどの物質でも良く、例えばゼラチン、フタル化ゼラチン、カルボキシメチルセルロースとヒドロキシメチルセルロースのようなセルロース誘導体、およびデキストリン、可溶性デンプン、ポリビニルアルコール、あるいはポリスチレンスルホン酸のようなその他の親水性の高分子量コロイド物質などである。もっとも普通のバインダーはゼラチンである。

【0034】ハロゲン化銀は写真的利用で用いられている良く知られた塩のどれでも良い。代表的な有用な塩には塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀、塩臭化銀、ヨウ臭化銀および塩ヨウ臭化銀などが含まれ、単独または混合物のいずれであっても良い。ハロゲン化銀の凝結は慣用法により一般にゼラチン中で行われる。

【0035】ハロゲン化銀の粒子サイズ分布と増感とは所望の写真プロセス、例えば、レーザーイメージング、リソグラフ、直接ポジ法、その他にハロゲン化銀が適合するように調整される。ハロゲン化銀層はポジ作動またはネガ作動のいずれであっても良い。普通、ハロゲン化銀分散物はイオウ、金、ロジウム、セレンウム、その他のような慣習の化合物、またはシアニン、1,1'-ジエチル-4,4'-シアニンアイオダイド、メチンおよびポリメチンシアニン色素、クリプトシアニン、メロシアニン、その他のような有機増感色素によって増感をされる。ハロゲン化銀写真組成物中で一般に用いられるその他の添加物も必要ならば存在させることができる。

【0036】存在するハロゲン化銀の量は一般に5~80mg/dm²銀であり、シングルシート拡散転写ウオッシュオフ変法のために使用するには10~15mg/dm²、通常15mg/dm²銀である。少ない銀量は高い解像力の画像を与え、また良好な耐久性とするには無電解金属メッキが必要である。高い銀量では画像の直接電気メッキのための大きな電気電導性を与える。

【0037】本発明方法の次の工程は活性放射線に対してハロゲン化銀層の少なくとも1部分を露光することである。これはハロゲン化銀写真材料について通常用いられている、UV、可視光または赤外光、陰極線管またはレーザー光などによるイメージングのような方法のどれかを用いて行われる。一般的に、ハロゲン化銀層は所望のマスクのパターンで像状に露光される。ネガ作動型のハロゲン化銀乳剤では、乳剤の露光をされなかった区域が基板上で現像された銀パターンに相当する。ポジ作動型のハロゲン化銀乳剤では、乳剤の露光された区域が基板上で現像された銀パターンに相当する。

【0038】露光後、ハロゲン化銀層は現像液に接触させ、そして拡散転写核処理をした基板層に密着して圧接する。1シート系では、現像液中にシートを通過させることによりこれが行われる。2シート系では、2枚のシートを現像液でぬらし、ついでハロゲン化銀層を現像核を含む基板の面と接触させてローラーの間を一緒に通過させる。

【0039】ネガ作動型のハロゲン化銀乳剤で、ハロゲン化銀は活性放射線に対して露光した乳剤の区域中で、現像液の作用により速やかに金属銀に還元される。これと同時に、現像液中の銀イオン錯体剤が未露光区域内で可溶性の銀イオン錯塩を生成する。これらの錯塩は絶縁性基板の表面に向けて拡散する。拡散転写核はここで物理現像のための触媒として作用し、銀イオン錯塩から金属銀を沈着させる。1シート系においては、ハロゲン化銀を元来含んでいた上部乳剤層は、普通洗うことによりとり除かれる。乳剤層は好ましく0~5の範囲のpH値をもつ酸性溶液、普通10容量%の酢酸液中でウオッシュオフする。2シート系では2枚のシートは別個に剥離され、このようにして乳剤層は基板から除かれる。これにより基板層上にポジティブ銀画像が生成される。

【0040】ポジ作動型のハロゲン化銀を用いたとき、露光をされた区域中のハロゲン化銀が錯塩となり基板層に対して拡散する。これにより基板層上にネガティブ画像が作られる。拡散転写法用の現像液は当業者に良く知られており、例えば、Andre Rott氏とEdith Weyde氏共著の、Photographic Silver Halide Diffusion Processes (フォーカルプレス社、1972発行)、およびGrant Haist氏著の、Modern Photographic Processing, Vol. 2 (ワイレイ社、1979年発行)中で説明されている。

【0041】現像液で処理した後で、システムは酸停止

浴で処理するのが好都合である。酸の停止工程を使用しないとき画像は洗浄に際して損傷を生じ、実質的に老化させまたはさらにメッキをしたときですら接着性および画像成分を永久的に失うことになる。これに反して、酸停止を使用したとき拡散転写画像はより強固となり、洗浄中中することができ乾燥したときはひっかくことにも耐え、また基板に対するその接着力は老化させることにより事実改良される。この酸停止はまた1シート系では乳剤層の除去を助けるのである。酸停止はハロゲン化銀を元来含んでいた層(普通はゼラチン)の除去と同時に行うことが好ましい。

【0042】酸停止溶液は約5より小さいpH値をもつべきである。好ましい酸停止溶液は2.5のpH値をもつ水性酢酸の10容量%液である。

【0043】最良の結果は現像された銀が、核と同様に、親水性化された表面中に少なくとも0.02μm透過したときに得られた。このことは層について電子顕微鏡によって観察された。親水性化層の全体にわたることもあるこの透過は、表面内に銀像を固着し良好な固定化をする。

【0044】基板上に生成した銀像は一般に甚だ薄いものである。ある場合には、この銀層だけをマスクとして使用してすぐエッチング工程に進むことも可能である。しかしながら、多くの場合マスクの耐久性を改善するために、この銀像は追加的金属によって被覆されることが好ましい。追加的金属はまたマスクが最終回路の一体的部分として残されるとき、電子的利用のための電氣的抵抗を改良する役目をもする。銀像の上を被覆またはメッキするのに使用できる金属には、銅、ニッケル、金、銀、パラジウム、亜鉛、クロム、スズ、鉛およびコバルトとそれらの合金などが含まれる。違う金属によって順次像を被覆することもできる。良好な電氣的特性、安定性、および経済性などから銅を使用するのが好ましい。

【0045】銀像を追加の金属によってメッキするとき、銀マスク中のパターン開口部のサイズは、最終の基板中でエッチングされた図形の所望サイズよりも、若干大きくしなければならないことが認められた。例えば、エッチングされる図形が孔であるとき、銀マスク中の孔の直径は基板中の孔の所望直径よりも若干大きくすべきである。これはメッキが完全に垂直には行われず、銀マスク中の開口がメッキの完了後に多少小さくなるためである。開口サイズ減少の正確な量はメッキ層の厚みとメッキ条件とに依存する。最終基板中にエッチングされる図形のサイズを、銀マスク中に開口を作る写真的のプロセスとメッキプロセスとの両方で調節できることは、この方法の1つの利点である。

【0046】銀プラスメッキされた金属のマスクの最終的の厚さは、エッチング工程の苛酷さと、ある場合には意図される最終製品の用途に依存する。一般に、反応性

イオンエッチング法に好ましい金属の厚みは4 μm またはこれ以上である。しかしながら、メッキの質によって2 μm の厚みでも充分である。レーザーエッチングに好ましい金属の厚みは9 μm またはこれ以上であるが、メッキの質およびレーザーの出力調節によっては7~8 μm の厚みでも可能である。

【0047】一般に、マスク中に遊離の銀元素が存在しないとき、銀像は普通電気メッキにより被覆される。標準的な電気メッキ法はどれでもこのために用いることができる。銀像の電導性が電気メッキのために余りにも小さくまた像が遊離の元素を有しないときは、銀像はまず少量の金属を無電解メッキすることにより電導性とし、ついで電気メッキにより通常の厚さの最終「マスク」にまでメッキされる。

【0048】マスク中に遊離の銀元素がある場合は、銀像を被覆するためには無電解メッキ法を利用することが一般に好ましい。無電解的にメッキできる金属の実例には銅、金、ニッケル、パラジウムおよびコバルトとそれらの合金が含まれる。米国特許第3,600,185号と同第3,822,127号中に示されているように、金属銀は無電解金属メッキをする前に触媒作用をしなければならぬ。代表的に、塩化パラジウム水性液またはカリウムクロロパラデート水性液のいずれかが用いられる。しかしながら、これらの重金属イオン溶液は、親水化したカプトン[®] ポリイミドおよびFR-4のような基板の銀の存在しない区域にもまた活性であり、全面にわたって無電解メッキを生じてしまう。そこで、無電解メッキをするためにある場合には、銀像を選択的に活性化し背景区域を非活性化とすることが必要である。

【0049】基板の銀のこの選択的活性化は、基板と現像された画像とを3またはこれ以下の比較的低いpH値と高いハライド濃度の、Pd(II)、Pt(II)またはRh(II)溶液で処理することにより達成できるのが認められた。適当なハライドイオンには塩化物、臭化物およびヨウ化物が含まれ塩化物が好ましい。溶液のハライド濃度は銀のない区域の非活性化に対して臨界的である。好ましいハライド濃度は0.03モル以上であり、さらに好ましくは1.0モル以上である。ハライド濃度0.03モル以上において、基板の触媒的活性は銀の活性に影響せずに抑制される。

【0050】パラジウム、白金およびロジウムなどのイオンは還元された金属として銀パターン上に沈着するものと思われる。このことは、活性化後のパターン上かなりの濃度の銀以外の金属が認められるという、複合プラズマ原子吸光のデータにより支持される。ハライドイオンは酸化と可溶化とを促して核の金属と錯体化することにより、基板の銀像のない区域から核をとり除く役目をするものと思われる。ハライドはまたパラジウム、白金またはロジウムの各イオンの沈着を阻止し、そしてチオシアネート、シアナイドおよびホスファイトのような

錯体配位子は、基板の望ましくない活性化を防止するのに同様に有効であると予想される。

【0051】前にも述べたように、ある種の電子的応用に際して金属銀のマスクは、最終構造の一体的な部分として基板の表面上に残留することができる。マスクは回路配線を作るために慣用の方法を用いてエッチングすることもできる。一般には銀だけで使用されることはなくむしろ他の金属、普通銅によってメッキをされている。しかしながら、金属銀はデンドライト（樹枝状結晶）構造の形成を生じるため移動をすることが知られている。電子的応用のために、このことは回路配線間の電氣的接触をまねき、かつ回路を損じるためまったく受け入れることのできぬものである。

【0052】デンドライトの形成は、1989年10月16日に出版された、出願人の米国特許出願第437,937号中に述べられた方法を用いて、ほぼ完全に排除できることがわかった。マスクの形または回路配線の形のいずれかの現像された銀は別の金属によってメッキされ、このメッキされたパターンは酸性過硫酸アンモニウムのようなもので処理をされる。これらの試料はANSI/IPC-F-241中の試験法2.6.3.2で述べられた温度、湿度およびバイアス条件の下にテストをした。未処理の銀パターンはこのテストで代表的なデンドライト形成を示した。弱いエッチング処理をしないメッキ済みの銀パターンはこのテストに落第はしなかったが、このテスト条件に24時間さらした後に顕微鏡的のデンドライト形成を示した。メッキをしかつ弱いエッチングを行った銀パターンは、1000倍の拡大率の顕微鏡下で観察するとき、同じ条件下に銀の移動またはデンドライトの形成を示さなかった。

【0053】メッキをしたのち回路パターンは酸性化された状態に置くことが好ましい。この酸処理は表面の電氣的特性に対して有害な表面イオンを除去する。酸溶液は約5より小さいpH値をもつべきである。好ましい酸液は0.1Nの硫酸または塩酸である。

【0054】ある場合、本発明の方法にベーキングまたはエージング工程を含ませるのが効果的である。これは基板としてポリイミドを用いたときに特に有効である。ベーキングは150℃またはこれ以下の温度で行うことができるが、400℃以上の温度を用いることもできる。時間は数分から1時間くらいである。エージングは一般に周囲温度で24~72時間の期間行われるが、さらに長い時間であっても良い。このベーキングとエージング工程は、基板上に銀パターンが形成された後か、または銀像が少なくとも1つの電導性金属で被覆された後に一般に行われる。基板はまた、特に架橋化しうるポリマー性のアクリル系接着材料を塗布した基板の場合、拡散転写核の付与後にバークすることもできる。

【0055】本発明の方法のつぎの工程は、所望の位置に図形を生成させるための基板のエッチングである。エ

エッチング方法の選定は基板の性状と厚みとに大部分依存していると思われる。使用することのできるエッチング方法の例には反応性イオンプラズマエッチング、レーザー融蝕および化学的エッチングなどが含まれる。反応性イオンエッチングとレーザー融蝕法とは良く知られており、電子産業においてしばしば用いられていた。反応性イオンエッチングのガスとしては酸素および4フッ化炭素の使用が好ましい。レーザー融蝕には普通エキシマレーザーが好ましい。本発明の方法に広域ビームレーザー融蝕の使用は特に効果的であり、多数の図形を同時にエッチングすることができる。ガスの流量とレーザーの出力レベルとを、各々の基板と銀マスクについて最適としなければならないことは当業者に認められている。化学的エッチングも使用することができるが、基板のアンダーカットがさらに大きくなるだろう。

【0056】前に述べたように、銀マスクは基板に対する十分な接着性と、被覆している区域においてエッチングから基板を適切に保護するための十分な耐久性とをもたねばならない。銀マスクが最終製品中で基板上に残留する用途では、十分に大きい接着性をもつことが必要である。必要な接着性のレベルは最終製品の所望の用途に関連する。マスクの耐久性は一般的に金属の厚み（銀+メッキされた金属）に依存する。前に述べたように、反応性イオンエッチングを用いるとき金属の厚みは少なくとも2μmで、そしてレーザーエッチングを用いるときは少なくとも7μmである。

【0057】基板中にエッチングされた図形を形成した後、銀または銀/金属マスクは基板からとり除くことができる。これは一般に化学的のエッチング工程で行われ、基板およびメッキ金属の性質に関係しよう。適当なエッチング材料は当業者に良く知られている。写真用の漂白液と漂白定着液は銀を溶解し、例えば、L. F. A. Mason氏著の、Photographic Processing Chemistry（フォーカルプレス社、1975年）中に1例が述べられている。銅のエッチング剤には、例えば、硫酸性過酸化水素、過硫酸塩、クロム酸、塩化第2鉄、塩化第2銅およびアルカリ性アンモニアエッチング剤などが含まれる。

【0058】電子的応用のために、基板は電導性の貫通孔をもつ誘電体/銅積層体を形成するように金属銅で被覆することができる。回路配線はついで当業者に良く知られている減色法またはセミ追加法を用いて形成することができる。

【0059】一方、銀/金属マスクは基板上に残留させることもできる。電子的応用のため、回路配線は良く知られているレジスト技術を用いたマスクから作ることができる。

【0060】

【実施例】以下の各実施例は例示のためのもので、本発明を限定するものと見做さるべきではない。パーセントはすべて特記しない限り重量によるものである。

【0061】実施例1

この実施例は、本発明による写真転写2シート法を使用する、一体的銀プラズマエッチングマスクの調製を示している。

【0062】A. 基板の調製

厚み2ミル（0.05mm）のVN200カプトン[®] ポリイミドフィルム（デュポン社）を1N KOH 23容量%とエタノール77%とからなるエッチング液中に23℃で2分間浸漬した。このエッチング後、基板試料は65℃の水道水中でこすって洗浄し、そして空気乾燥した。

【0063】B. 拡散転写核の付与

前記の乾燥済み基板を次のように処理した：

1. 0.1N NaOH中に周囲温度で1分間浸け、ついで水で洗浄する；
2. 水性の酸浴、シップレイカタブレプ404（シップレイ社）の23%液中に周囲温度で1分間浸ける；
3. 水性コロイド状パラジウム/スズ触媒（シップレイカタボジト44、シップレイ社）液中に45℃で2分間浸ける；
4. 水中で1分間洗浄する；
5. フルオロホウ酸促進剤（シップレイ促進剤19、シップレイ社）の10%水性溶液中に23℃で3分間浸ける；
6. 水中で1分間洗浄する；
7. 空気中で乾かす。

【0064】C. イメージング

市場で入手できる写真転写印画紙、コダックPMT IIネガチブ紙、KNP（イーストマンコダック社）のシートを、直径1～5ミル（0.025～0.127mm）の範囲の極めて細かい透明な孔のパターンをもつポジ写真原板と密着させて露光をした。印画紙はタングステン光源からの1.4ルクスの光で5.5～6.5秒間露光した。

【0065】D. 現像と写真転写

露光をしたPMT印画紙は前記の工程Bからのカプトン[®] 基板とともに、アグファゲバルト社のユニバーサル現像液CP292Bを入れた1400型PMT処理器（ヌアーク社）中に、PMT印画紙の乳剤面が現像液にぬれた直後にカプトン[®] 基板の親水性化された面と合致して積層になるように供給した。60秒後に、PMT紙を試料からはぎとり基板上に光沢のある暗色の銀パターンを出現させた。試料は直ちに10%水性酢酸停止浴中に22℃で60秒間浸した。バナライザー400型で測定すると、コダックPMT紙は現像前にハロゲン化銀として11.3mg/dm²の銀を含んでおり、そして5.9～6.8mg/dm²の銀が、または52.4～60.3%が基板に対して転写した。透過光学濃度は2.0～2.4であった。

【0066】E. 反応性イオンエッチング

試料はテクニクスPE-11A型プラズマユニット中で1時間エッチングした。エッチングの条件：出力は400ワット、約95：5の比率で、酸素40cc/分、4フ

ッ化炭素2cc/分であった。

【0067】エッチングした試料の顕微鏡写真で、カプトン[®] 基板の沈着した銀で保護されていない区域では、裏側まで貫通してエッチングされているのが認められた。保護されている区域は比較的に無傷であった。しかしながら、沈着した銀はエッチング中に侵食され、孔はプラズマ側が大きな先細りの形であった。

【0068】実施例2

この実施例は、本発明による拡散転写ウオッシュオフ1-シート法を使用する、一体的銀プラズマエッチングマスクの調製を示している。

【0069】A. 基板の調製と拡散転写核の付与

これは前記実施例1の工程AとBのように行われた。

【0070】B. ハロゲン化銀の付与

以上のカプトン[®] 基板は、乳剤の表面にフィルムのループを丁度保持し、かつ一方の面が乳剤の表面をすくうようにフィルムを動かすことにより、ハロゲン化銀写真乳剤によって塗布をした。乳剤中のハロゲン化銀はAgClが80重量%、AgBrが19.5重量%、そしてAgIが0.5重量%であった。乳剤は標準的な塩化金/チオ硫酸塩で増感し、そして青色のアルゴンイオンレーザ光線用にスペクトル増感をした。最終的の塗膜はパナライザー4000型で測定して、基板上のハロゲン化銀として46mg/dm²であった。

【0071】C. 画像露光と拡散転写ウオッシュオフ現象

工程Bからの写真乳剤塗膜をもつ基板は、直径2ミル(0.05mm)の透明な孔のパターンをもつポジチブ原板を密着させてマスクとし、タングステン光源の1.4ルクスの光を用いて3分間露光した。

【0072】露光済みの試料は、ユニバーサル現像液CP297B(アグファゲバルト社)中硫酸ナトリウム4%の液に26℃で60秒間浸した。試料は60秒間酸性液中に置き、ついで乳剤塗膜は綿を用いてこすり落とした。ついで試料は35℃で1分間、水道水中で洗浄した。

【0073】D. 反応性イオンエッチング

試料は実施例1の工程Eのようにして1.5時間エッチングをした。エッチングした試料の顕微鏡写真で、カプトン[®] は実施例1と同じく選択的にエッチングされた。しかしながら、保護されている区域内の銀は侵食されかつひび割れをしていた。前の実施例のように、カプトン[®] 基板中の孔は垂直ではなくプラズマ側により大きくなっている。

【0074】実施例3

この実施例は、本発明による写真転写2-シート法を使用する、ニッケルメッキした一体的銀プラズマエッチングマスクの調製を示している。

【0075】A. 基板の調製、拡散転写核の付与、イメージング、現像と転写

実施例1中の工程A~Dと同じに行った。

【0076】B. 無電解ニッケルメッキ

カプトン[®] 基板上の銀パターンは以下のようにして無電解メッキ用に活性化する：

1. 5% HCl中に1分間浸漬する；
2. 0.02% 硫酸パラジウム中に6分間浸漬する；そして
3. 5% HCl中に1分間浸漬する。

ついで、この銀パターンは無電解ニッケルメッキ液、ニクラド752(ウイトコ化学社)中65℃で5分間メッキをした。最終の金属の厚みは0.5~0.7μmであった。

【0077】C. 反応性イオンエッチング

工程Bからの試料は実施例1の工程Eのように1時間エッチングをした。エッチングされた試料の顕微鏡写真は、カプトン[®] 基板は銀とニッケルの沈着により保護されていない区域において、裏側まで貫通してエッチングされていることが認められた。保護された区域は比較的に無傷であったが、銀とニッケルの沈着物はエッチング中にひび割れをした。これらのひび割れを透過したプラズマはカプトン[®] 面に移転されひび割れパターンを生じる。カプトン[®] 基板中の小さい孔はプラズマ側が大きかった。

【0078】実施例4

この実施例は、本発明の方法による拡散転写ウオッシュオフ1-シート法を使用する、硬化したWA接着剤(デュボン社)を塗布したカプトン[®] 上のニッケルメッキした一体的銀プラズマエッチングマスクの調製を示している。

【0079】A. 基板の調製

厚み1ミル(0.025mm)のカプトン[®] VN100(デュボン社)ポリイミドフィルムに液体のWA接着剤(デュボン社)を塗布し、乾燥して0.1ミル(0.0025mm)厚みの層とした。接着剤は175℃のオープン中で1時間硬化させた。

【0080】B. 拡散転写核の付与、ハロゲン化銀の付与、および画像露光と拡散転写ウオッシュオフ現象

これは実施例1の工程Bと実施例2の工程BおよびCのように行った。

【0081】D. 無電解ニッケルメッキ

カプトン[®] 基板上の銀パターンは、実施例3の工程Bのようにして活性化し、そしてニッケルで無電解メッキをした。

【0082】E. 反応性イオンエッチング

試料は実施例1の工程Eのようにして1.5時間エッチングをした。エッチングされた試料の顕微鏡写真は、カプトン[®] 基板とWA接着剤とは銀とニッケルの沈着により保護されていない場所が、選択的にエッチされていることを示した。保護された区域は比較的に無傷であったが、銀とニッケルの沈着物はエッチング中にひび割れを

していた。これらのひび割れを透過したプラズマはWA接着剤とカプトン[®] 表面に移転されひび割れパターンを生じる。カプトン[®] 基板中にエッチされた孔の側壁は不規則でかつ傾斜していた。孔は下側よりもプラズマに対して照射された金属メッキ側の方がより大であった。

【0083】実施例5

この実施例は、本発明による位置合せの下に両方の面にパターンの銀拡散転写イメージングを使用し、厚み2ミル(0.05mm)のカプトン[®] 基板の両面上に銅メッキした銀のテープ自動ボンディング(TAB)パターンを位置合せにもつ、銅メッキした一体的銀プラズマエッチングマスクの調製を示している。

【0084】A. 基板の調製

厚み2ミル(0.05mm)のカプトン[®] VN200ポリイミドフィルム試料を、米国特許第4,725,504号の実施例5に従ってエッチングした。

【0085】B. 拡散転写後の付与

実施例1の工程Bのようにして行った。

【0086】C. ハロゲン化銀の付与

前記の工程Bからのカプトン[®] 基板は実施例2の工程Bのようにして薄い塗布をしたが、乳剤はAgCl 100%の黄色光安全なハロゲン化銀乳剤で、チオサルフェートで化学増感されたものである。この乳剤は硬膜剤を含有していない。塗膜はパナライザー4000型で測定して、それぞれの面に10.8~15.2mg/dm²の銀(ハロゲン化銀として)を含んでいた。

【0087】D. 画像露光と拡散転写ウオッシュオフ現象

成 分	
カップパーグリーン125、キャリアー	
カップパーグリーン125、添加剤	
硫 酸	
濃 塩 酸	
CuSO ₄ ・5H ₂ O	
炭素粉末(イオウ分なし)	
炭素粒(イオウ分なし)	

一方の面当たり0.6~1.4ミル(0.015~0.036mm)の厚みまでにメッキされた範囲を得るために、1平方フィート(929cm²)当たり約15~20アンペアで15分間、および1平方フィート当たり30アンペアで各種の時間、いくつかの試料をメッキした。

【0090】F. 反応性イオンエッチング

各試料はプラズマサーム(Plasma Therm)反応性イオンエッチャー(400wでCF₄/O₂ 80/20)を用いて、110分間エッチングをした。2つの異なるTABパターンは銀転写マスクの使用で好都合にエッチングされた。一方の面当たり0.6~1.4ミル(0.015~0.036mm)に変えた金属の厚みは両試料間に相違を生じなかった。

【0091】実施例6と7

*前記工程Cからの塗布済みのフィルムは、乳剤に対面する側を互いに向き合わせて、その一端に沿って位置合わせのためテープ止めされている2枚の原板の間にはさみ入れた。原板の1つは、2ミル(0.05mm)幅の配線と4ミル(0.10mm)の間隔とを含む、TABパターンのポジティブ画像である。第2の原板は、いくつかの開口を含むTABの2つの導体(2C)の裏面、TABがチップに結合される場所である中央の正方形の窓が1つ、この正方形のまわりのTAB配線が切り離される4個所以上の場所、およびフィルムを送るための両側に沿ったいくつかのスプロケット孔などに相当したポジティブ画像である。このサンドイッチ体は真空焼杯中で減圧にされ、45秒間122cmの距離の1000ワットタングステンハロゲンランプにより露光した。減圧を開放し、サンドイッチ体をひっくり返し、再び減圧にして第2の面に45秒間露光をした。2ミルのカプトン[®] 基板は紫外光線をすべて効率的に吸収し、そこで一方の面の露光は他方に通過することなく、2つの面は位置合せの下に独立的に画像化される。

【0088】露光した試料は実施例2の工程Cのようにして銀拡散転写ウオッシュオフ現象で現像をした。透過光学濃度は5.0~5.4であった。ボルト/オームメーターのプローブを約1cm離して現像銀に接触させたとき5~7オームの値が得られた。

【0089】E. 銅による電気メッキ

前記Dからの試料は酸性の硫酸銅メッキ浴(リーロネル社の銅パーグリーン125)中で電気メッキした。浴は以下の組成を有している：

重量(w)、容量(v)%	
1.0	(v)
0.5	(v)
10.0	(v)
0.016	(v)
7.5	(w)
0.6	(w)
0.9	(w)

これらの実施例は、レーザーエッチングによる銅メッキした一体的銀エッチングマスクの使用とマスク金属の厚みの効果を示している。

【0092】A. 基板の調製、拡散転写核の付与、イメージング、現像と転写

実施例1の工程A~Dのようにして行った。

【0093】B. 銅による電気メッキ

実施例5の工程Eのようにして行った。最終的の金属の厚み(銀+銅)は実施例6では8~9μm;実施例7では1~2μmであった。

【0094】C. レーザーエッチング

微細な孔はルモニクス社製のルモニクスインデックス600エキシマーレーザーを使用し248nmで融蝕した。

レーザー出力は約200ミリジュールで、約600ミリ

ジュール/cm²である部分で影響をさせた。ビームサイズはほぼ2cm²であり、カプトン[®]を除去するためにおよそ250パルスを要した。

【0095】実施例6（マスクの金属の厚み8~9μm）でカプトン[®]基板は被覆されていない孔の区域では除去されたが、銀/銅マスクにより被覆されているすべての区域はカプトン[®]基板のどのような融蝕にも耐えた。孔のふちのまわりに若干の材料が存在したが、高压空気のような手段で除去することができる。生成した孔は、2ミル（0.05mm）の孔の場合約75°の側壁角度を示した。

【0096】実施例7（マスクの金属の厚み1~2μm）では、金属化された部分はエッチング工程中にカプトン[®]基板から除去され、その区域のカプトン[®]基板に若干の損傷が生じた。

【0097】実施例8と9

これらの実施例は反応性イオンエッチングに際しての銀/銅マスクの厚みの効果を示すものである。

【0098】A. 基板の調製、拡散転写核の付与、イメージング、現像と転写および銅による電気メッキ

実施例6と7の工程AとBのようにして行った。実施例8で最終の金属の厚み（銀+銅）は5~6μm；実施例9で最終の金属の厚みは1~2μmである。

【0099】B. 反応性イオンエッチング

各試料はプラズマサーム反応性イオンエッチャーを使用（400wでCF₄/O₂80/20）し、110分間エッチングした。実施例8で、直径1~2ミル（0.025~0.05mm）の孔は約70~75°の側壁角度でエッチングされた。銀/銅マスクで被覆された区域は損傷がなかった。実施例9では、銀/銅マスクで被覆されている区域のカプトン[®]基板は損傷をうけていた。

【0100】実施例10

この実施例は、本発明による写真転写2シート法を使用して有用な一体的エッチングマスクを作るために、基板の準備は必要でないことを示している。

【0101】マスクは基板の準備をしない、つまり実施例1の工程Aを除外した以外は実施例6と7のようにして調製した。試料上の銀金属は最終的金属厚み（銀+銅）が15μmとなるまで銅により電気メッキし、直径1ミル（0.025mm）以下にまでマスクの孔を閉じさせた。ついで、試料は実施例1の工程Eのようにして反応性イオンエッチングをした。

【0102】結果は実施例6中で述べたものと類似しており、銀の転写マスクは2ミル（0.05mm）厚みのカプトン[®]基板を貫通して、直径1ミル（0.025mm）以下の孔を形成する際も良好に機能することが示された。

【0103】実施例11

この実施例は、本発明の写真転写2シート法を使用して有用な一体的エッチングマスクを作るために、基板の

準備もまた水酸化ナトリウムの処理も必要としないことを示している。

【0104】マスクは実施例1の工程Aの基板準備と実施例1の工程Bの水酸化ナトリウム処理の両者を省略したことの外、実施例6と7のようにして調製した。この実施例中試料上の銀金属は最終的金属厚み（銀+銅）が15μmとなるまで銅で電気メッキし、直径ほぼ1ミル（0.025mm）にまでマスクの孔を閉じさせた。試料は実施例1の工程Eのように反応性イオンエッチングをした。

【0105】結果は実施例6中で述べたものと類似しており、銅メッキをした銀の転写マスクは2ミル（0.05mm）厚みのカプトン[®]基板を貫通して、直径ほぼ1ミル（0.025mm）の孔を形成する際も良好に機能することが示された。

【0106】実施例12

この実施例は、本発明による銀拡散転写ウオッシュオフ1シート法を使用して有用な一体的エッチングマスクを作るために、表面準備用にアクリル系ポリマーを含む触媒を用い、そしてその触媒作用を示すものである。

【0107】マスクは工程Aの基板の調製と拡散転写核の付与のために、米国特許第4,913,998号の実施例29中のアクリル系バインダーを含む触媒を用いたことの外は実施例2のようにして調製した。この実際のアクリル系バインダーはスチレン/メチルメタアクリレート/メタアクリル酸/エチルアクリレートの30/10/20/40テトラポリマーであり、硫化亜鉛1重量%、EPI-REZ5022（1,4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、セラニーズ社）11%およびテトラエチルアンモニウムヒドロキシサイド2%を含有し、2ミル（0.05mm）厚みのカプトン[®]VN基板上に5.8mg/dm²に塗布し、そして95℃で15分間硬化させた。アルゴンイオンの青色放射光用にスペクトル増感した写真乳剤を、このアクリル系バインダーの上にハロゲン化銀として63mg/dm²に薄く塗布をした。

【0108】実施例2の工程Cのように、試料は2ミル（0.05mm）の均一な直径の開口を有する原板を通じて露光し、現像後に、カプトン[®]基板上の銀拡散転写像は直径2.2~2.3ミル（0.056~0.058mm）の銀のない開口部を有していた。現像銀の量は平均20mg/dm²であり、また1cm離れたオーム計の2つのプローブの間の抵抗値は1オームであった。この銀像をもつ試料はメッキをする前に95~105℃で15分間さらに加熱をした。

【0109】所望の5μmの最終マスク厚みまでメッキをしたとき、銅が開口周辺のまわりを垂直と水平の両方にメッキするから、2.2~2.3ミルの開口は目的の2ミルまでにせばまっていた。最終的に試料は実施例8と9の工程Bのようにしてエッチングした。

【0110】結果は実施例8で述べたものと類似してお

り、アクリル系バインダー層上の銅メッキした銀転写マスクは、2ミル(0.05mm)厚みのカプトン[®]基板中に直径2ミルの孔を形成する際に良好に機能することを示した。

【0111】実施例13と14

これらの実施例は、本発明による銀拡散転写ウオッシュオフ1-シート法を使用して、有用な一体的エッチングマスクを形成するために、クロナー[®] ポリエステルフィルム(デュポン社)上の活性化核用にアクリル系ポリマーバインダーの利用を示している。

【0112】4ミル(0.10mm)厚みのクロナー[®] ポリエステルフィルムが基板であり、硫化亜鉛触媒を含むアクリル系バインダーを6.3mg/dm²に塗布し、ハロゲン化銀乳剤をハロゲン化銀として51.9mg/dm²銀に塗

布したことのほか、実施例12のようにしてマスクを調製した。一体的の銀マスクは、実施例2の工程Cの画像形成と現像法とを用いてクロナー[®] 基板上に形成した。

【0113】実施例13で銀は実施例5の工程Eの酸性銅メッキ浴を用いて、2μmの最終金属厚みまで微粒子の銅によって電気メッキし、そして実施例14では9μmの金属厚みまで電気メッキした。ついで各試料は実施例8の工程Bのように反応性イオンエッチングをした。

【0114】結果は実施例8で述べたものと類似しており、銅メッキをした銀転写マスクは4ミル厚みのポリエステルフィルムを貫通した、多少のアンダーカットをもつ直径2ミルの孔を形成する際に良好に機能することを示した。実施例13の2μm厚みの金属マスクは外見上著しい変化または損傷がないことが示された。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K	3/08	D 6921-4E		
	3/46	N 6921-4E		

(72)発明者 チェスター・アーサー・セイアー・ザセカ
 ンド
 アメリカ合衆国デラウェア州19810. ウィ
 ルミントン、パリツシユレイン123